

Síntesis de partículas luminiscentes de carbono a partir de la carbonización de Beta Vulgaris (betabel)

Synthesis of luminescent carbon particles obtained by carbonization of Beta Vulgaris (beetroot) fruit

O. G. Rojas-Valencia ^a, D. L. Díaz-Santiago ^a, J. L. Casas-Espínola ^b, C. M. Reza-San Germán ^a,
M. Estrada-Flores ^a, E. Torres-Santillán ^a.

^a Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE-UPALM, CP 07738, Alcaldía Gustavo A. Madero, Ciudad de México

^b Instituto Politécnico Nacional, ESFM-UPALM, CP 07738, Alcaldía Gustavo A. Madero, Ciudad de México

Resumen

A través de un método de síntesis efectivo, económico y amigable con el medio ambiente se obtuvieron partículas de carbono con propiedades luminiscentes, con lo cual se puede inferir la obtención de puntos cuánticos de carbono (CQDs), mediante la carbonización de la beta vulgaris (betabel) a diferentes temperaturas y tiempos de operación, sin utilizar algún otro reactivo y empleando agua como único disolvente. Las partículas obtenidas mostraron fluorescencia mayoritariamente en azul al ser expuestas a una lámpara de radiación ultravioleta tipo C de 254 nm de longitud de onda y mediante el análisis por espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier se identificaron a los grupos carboxilato presentes en la superficie de las partículas como los responsables de las propiedades luminiscentes.

Palabras Clave: Puntos cuánticos de carbono (CQDs), betabel, carbonización.

Abstract

Through an effective, economical, and eco-friendly method, carbon luminescent particles were obtained, wherewith the obtaining of carbon quantum dots (CQDs) is inferred, with emissive properties in blue colour by carbonization of beta vulgaris (beetroot) fruit. Experiments were made at different temperatures and carbonization times using water as a single solvent. The CQDs obtained exhibited fluorescence after being exposed to an UVC radiation lamp with a wavelength of 254 nm and were analysed by Fourier transform infrared spectroscopy where carboxylates compounds were identified as a responsible for the surface passivation of the CQDs.

Keywords: Carbon Quantum Dots (CQDs), beetroot, carbonization.

1. Introducción

Durante los últimos años, en el campo de la nanotecnología, la atención se ha fijado en los nanomateriales a base de carbono ya que presentan características únicas y especiales como biocompatibilidad, baja toxicidad, excelentes propiedades térmicas, mecánicas y una fácil funcionalización (El-Shabasy et al., 2021).

De forma específica, los puntos cuánticos de carbono (CQDs, por sus siglas en inglés) han atraído especial atención debido a su alta y sintonizable fotoluminiscencia, alto rendimiento cuántico, fotoestabilidad, biocompatibilidad, baja

toxicidad comparados con los fabricados por materiales semiconductores y fuentes de obtención de bajo costo (Lim et al., 2015), son químicamente estables, solubles en agua y fáciles de funcionalizar en la superficie, lo que los hace adecuados para aplicaciones fotovoltaicas, fotocatalíticas y electrocatalíticas. Además, los CQD exhiben menor toxicidad, alta hidrofilia, emisión de fotoluminiscencia y alta estabilidad en comparación con otros semiconductores de metales pesados. Estas propiedades los convierten en un candidato superior para diversas aplicaciones biomédicas. lo que proporciona aplicaciones importantes en muchos campos,

*Autor para la correspondencia: ogrojas@ipn.mx

Correo electrónico: ogrojas@ipn.mx (Oscar Guadalupe Rojas-Valencia), ddiazs1700@alumno.ipn.mx (Diana Laura Díaz-Santiago), jcasase@ipn.mx (José Luis Casas-Espínola), creza@ipn.mx (Carmen Magdalena Reza-San-Germán), mestradaf0400@ipn.mx (Miriam Estrada-Flores), estorress@ipn.mx (Esther Torres-Santillán).

incluida la biomedicina, biotecnología, catálisis y dispositivos optoelectrónicos (Wang & Hu, 2014).

Los CQDs fueron encontrados como productos secundarios en la síntesis de nanotubos de carbono por medio de un proceso electroquímico (Jelinek, 2017). Desde su descubrimiento se han estudiado diferentes métodos para sintetizarlos. Dependiendo de la fuente o materia prima utilizada, los métodos de síntesis de nanomateriales pueden dividirse en dos grupos, métodos: a) top-down y b) bottom-up. Estos dos enfoques pueden utilizarse para alcanzar diferentes objetivos, como el tamaño de partícula o el tipo de propiedades físicas y químicas que se deseen obtener en la partícula o material sintetizado. Algunas de las técnicas de obtención más utilizadas son las de ablación láser (Cui et al., 2020), oxidación química (Feng & Zhang, 2019), métodos electroquímicos (An et al., 2021), síntesis hidrotérmica y solvotérmica (Luo et al., 2021; Zhao et al., 2019), pirólisis (Ma et al., 2019), entre otros (Perumal et al., 2021).

Actualmente, se están buscando diversas rutas de síntesis, siendo la opción de química verde la que presenta mejor sostenibilidad medioambiental de los procesos, además de minimizar los costos y los posibles riesgos ambientales (Nasrollahzadeh et al., 2019). Diferentes estudios muestran el uso de diversas fuentes naturales de carbono para la síntesis de CQDs, como la biomasa, algunos microorganismos y moléculas bioactivas (Kurian & Paul, 2021). Los precursores, al ser compuestos orgánicos, contienen grupos funcionales como el grupo amino, carbonilo e hidroxilo (Li, 2017), que permiten la funcionalización de los CQDs durante el proceso de síntesis, esto evita los tratamientos posteriores que normalmente se les dan a partículas obtenidas por oxidación química por disparo de arco eléctrico, ablación láser de grafeno, oxidación electroquímica de grafito, irradiación láser de carbón a granel, etc; cuya emisión es casi imperceptible al ojo humano y que con la funcionalización posterior a su obtención se hacen fuertemente luminiscentes.

En esta investigación, los posibles CQDs obtenidos fue a través de la carbonización de la Beta Vulgaris, también conocida como betabel o remolacha roja, que es una planta herbácea perteneciente a la subfamilia Betoideae, dentro de la alianza Amaranthaceae/Chenopodiaceae (Baião et al., 2020). Aunque el interés científico por el betabel ha cobrado importancia en las últimas décadas, los informes sobre su uso se remontan a la época romana. Hoy en día, se cultiva en muchos países del mundo y se consume regularmente como parte de la dieta normal (Clifford et al., 2015). El betabel contiene diferentes componentes bioactivos, entre ellos la betalaina, que es un compuesto soluble en agua, rico en nitrógeno y cuyos colores van desde el rojo hasta el violeta (Neagu & Barbu, 2014), destaca su actividad antioxidante, antidiabética, antiinflamatoria y anticancerígena. Las betalainas son derivados del ácido betalámico y comprenden dos grupos estructurales: a) betacianinas y b) betaxantinas. Las betacianinas contienen un residuo de ciclo-dihidroxifenilalanina y exhiben una coloración rojo-violeta, en este grupo se incluyen la betanina, isobetanina y neobetanina. Por otra parte, las betaxantinas contienen diferentes cadenas laterales de aminoácidos o aminas y exhiben una coloración amarillo-naranja, incluyéndose en este grupo indicaxantina y vulgaxantinas I y II (Mancha Flores et al., 2019). En este estudio, se espera que la presencia de las betalainas en el

betabel participe en la funcionalización y pasivación superficial de los puntos cuánticos de carbono.

Los posibles CQDs se obtuvieron mediante un proceso de carbonización asistida por mufla de un solo paso en atmósfera de aire, las partículas sintetizadas se expusieron a radiación ultravioleta y mostraron fluorescencia mayoritariamente en azul, por lo cual y en concordancia con bibliografía (Jelinek, 2017), se obtuvieron puntos cuánticos, debido a que, como consecuencia al confinamiento cuántico, se presenta la emisión de luminiscencia.

La novedad de esta investigación es el uso de betabel como materia prima para la síntesis de los posibles CQDs con propiedades luminiscentes que permite obtener una gran cantidad de grupos funcionales amino sobre la superficie que potencialmente pueden actuar como medio enlazante con otras moléculas. Este método propone una alternativa efectiva, ecológica y de bajo costo.

2. Metodología

2.1 Síntesis de las partículas de carbono

Se cortaron rebanadas de betabel (adquirido en el mercado local), de aproximadamente medio centímetro de grosor y se expusieron directamente al sol por dos semanas para eliminar la mayor cantidad de agua (humedad) presente.

Del betabel seco se tomaron porciones de 3 g y se colocaron en un crisol para ser carbonizados en una mufla a temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C y 400°C durante periodos de 1h, 2h, 3h y 4h respectivamente. Posteriormente cada muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y se trituró mecánicamente en un mortero hasta obtener un polvo fino.

Se tomaron muestras de 0.1 g del polvo obtenido y se dispersaron en aproximadamente 10 ml de agua destilada. Esta solución se agitó vigorosamente hasta obtener una solución uniforme y posteriormente se filtró con un papel filtro, cuyo tamaño promedio de poro es de 0.25 μm , marca Whatman. Finalmente, el líquido obtenido se hizo pasar por un segundo filtro de membrana (acrodisco) de 0.2 μm de diámetro.

2.2 Caracterización

Se realizaron mediciones por espectroscopia ultravioleta-visible, espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia de fotoluminiscencia como parte de la caracterización de las nanopartículas obtenidas para conocer sus propiedades ópticas.

2.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los posibles CQDs obtenidos se analizaron por espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier, a través de un espectrómetro Spectrum Two FT-IR marca Perkin Elmer con accesorio de reflexión total atenuada (ATR), el análisis se realizó en un intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} para la identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de las nanopartículas. Cada muestra analizada fue tomada del polvo obtenido después del proceso de trituración.

2.2.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Se realizó un análisis por espectroscopia UV-Vis a través de un espectrómetro Lambda 365 marca Perkin Elmer, para conocer la longitud de onda de excitación de los posibles CQDs obtenidos. Cada muestra analizada fue tomada de las soluciones filtradas descritas en el punto 2.1.

2.2.3 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Para la determinación de fluorescencia de las partículas de carbono se llevó un a cabo un análisis por espectroscopia de fotoluminiscencia. La longitud de onda de emisión se detectó mediante un tubo fotomultiplicador Hamamatsu modelo R493-02. Las muestras se excitaron con una lampara de He-Cd a 254 nm con una potencia de 40 mW para conocer la longitud de onda específica a la que las nanopartículas emiten la energía absorbida.

3. Resultados

3.1 Propiedades luminiscentes

Después de la segunda filtración, las cuatro soluciones con partículas de carbono (posibles CQDs) dispersos se expusieron a una lampara con radiación ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm para comprobar si las nanopartículas tenían propiedades luminiscentes de emisión. En la Fig. 1 se pueden observar las muestras antes y después de ser excitadas, la muestra I contiene los CQDs obtenidos a 100°C y 1h, la muestra II a 200°C y 2h, la muestra III a 300°C y 3h, finalmente la muestra IV contiene los CQDs obtenidos a 400°C y 4h. Al ser fluorescentes se comprueba que la superficie de los CQDs se funcionalizó durante el proceso de síntesis y consecuentemente muestran emisión en color azul.

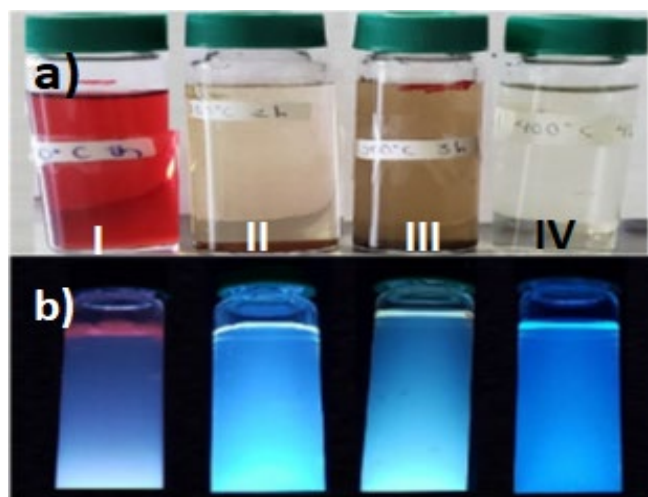


Figura 1. Puntos cuánticos de carbono de betabel. a) Muestras sin radiación ultravioleta. b) Muestras expuestas a radiación ultravioleta.

La emisión de luz en color azul puede ser explicada a través del diagrama simplificado de Jablonski, el cual se observa en la Figura 2, en donde, la luz de excitación, de 254 nm de longitud de onda, lleva a los CQDs de un estado basal a un estado excitado, cuya naturaleza es inestable, por lo cual, regresa a su estado inicial mediante la emisión de luz (fluorescencia) en calor mayormente azul.

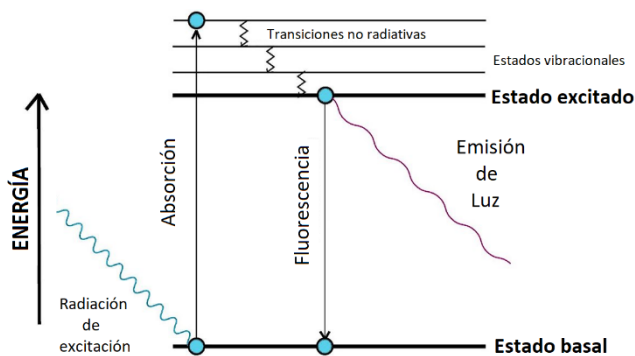


Figura 2. Diagrama de Jablonski simplificado.

3.2 Espectroscopia FT-IR

Para identificar los grupos funcionales del betabel que permiten la funcionalización de la superficie de los CQDs y les otorgan las propiedades luminiscentes, se realizó un análisis FT-IR. La Fig. 3 muestra los espectros a diferentes temperaturas y tiempos de carbonización. Las señales detectadas a 3330 y 1609 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces N-H del grupo amino (-NH₂). La señal localizada a 2933 cm^{-1} se debe al estiramiento del enlace O-H de los ácidos carboxílicos (-COOH) mientras que las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=O del mismo grupo se observaron a 1728 cm^{-1} . Las señales detectadas a 2050 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=C y los dos picos a 1120 y 1050 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O. Finalmente, la señal ubicada a 1400 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión de los enlaces O-H (Cao et al., 2022).

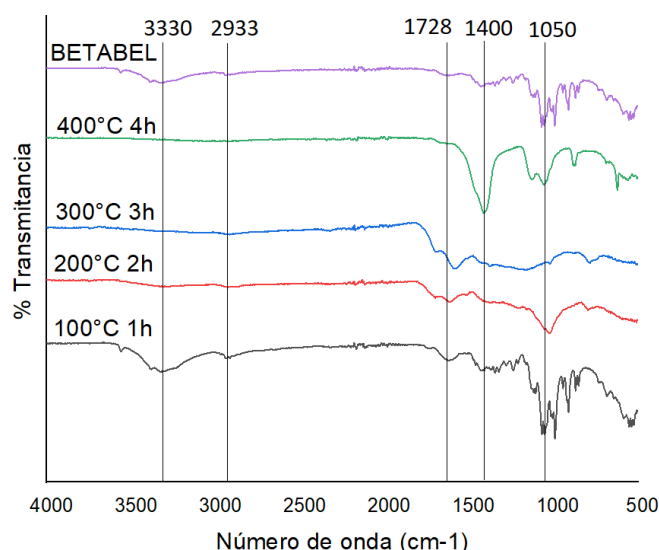


Figura 3. Espectros FT-IR de los CQDS obtenidos.

Las diferentes intensidades en las señales de los espectros de FT-IR puede ser atribuido a la diferente abundancia de los grupos funcionales superficiales que pueden presentar momentos dipolares. Si el momento dipolar es fuerte, la

intensidad es grande, si el momento dipolar es débil, la intensidad de la señal disminuye.

3.3 Espectroscopia UV-Vis

En la Figura 4, se pueden observar los espectros UV-Vis para las diferentes muestras presentan dos bandas de absorción, una en los 310 nm atribuido a la transición $\pi-\pi^*$ de los enlaces C=C, pertenecientes a los grupos aromáticos presentes en la superficie de los CQDs y la segunda banda se presenta a los 503 nm que corresponden a las transiciones $n-\pi^*$ de los enlaces C=O (Cao et al., 2022).

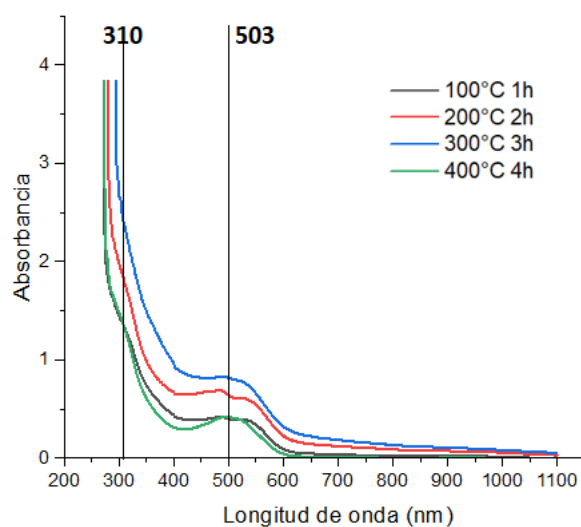


Figura 4. Espectros Uv-Vis de los CQDs obtenidos.

3.4 Espectroscopia de PL

Los espectros de PL de los posibles CQDs se muestran en la Figura 5, en donde se aprecia que las bandas de emisión presentan una mayor intensidad a 426 nm. La intensidad de emisión aumenta a la par del incremento de temperatura y tiempo de carbonización de las muestras. Por la forma de cada espectro, se puede especular que se encuentran formados por diferentes bandas de emisión de menor intensidad.

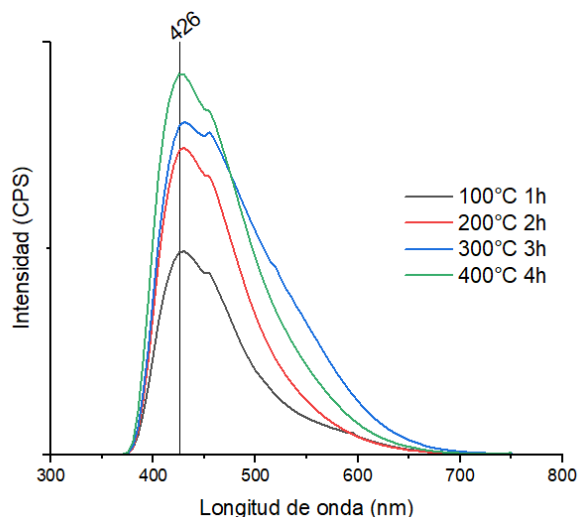


Figura 5. Espectros de PL de los CQDs obtenidos.

4. Discusión

Los espectros obtenidos por espectroscopia FT-IR mostraron señales a 3330 y 1609 cm^{-1} que se asocian a las vibraciones de enlaces N-H del grupo amino perteneciente al grupo aromático, así como señales a 2933 y 1728 cm^{-1} debidas a enlaces O-H y C=O respectivamente, de ácidos carboxílicos, lo que confirma la presencia de algunos grupos estructurales de las betalainas como pueden ser la betanina e isobetanina (Clifford et al., 2015).

La señal que se presenta a los 1728 cm^{-1} es debida al grupo carbonilo C=O proveniente de la betacianina. Las señales que aparecen a los 1609 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de estiramiento del enlace C=C perteneciente al anillo aromático, lo cual se confirma con las señales débiles que se registraron en el rango de 1600 a 2000 cm^{-1} , que se atribuyen a los sobretonos de compuestos aromáticos. La señal intensa que aparece a los 1400 cm^{-1} se debe a los grupos carboxilatos de los grupos estructurales de las betalainas y las señales a 1120 y 1050 cm^{-1} pertenecen a los enlaces C-O, presentes en sustancias como el ácido ascórbico y compuestos fenólicos, que también forman parte de las sustancias bioactivas en el betabel (Chhikara et al., 2019).

Se observa un evidente corrimiento batocrómico de los espectros de excitación con respecto a los de emisión, este corrimiento es característico del tipo de nanopartículas.

5. Conclusiones

Se sintetizaron partículas de carbono con propiedades luminiscentes, lo cual, se atribuye a la posible obtención de puntos cuánticos de carbono a partir de betabel a diferentes temperaturas y tiempos de carbonización, obteniendo nanopartículas funcionalizadas y con propiedades luminiscentes. De acuerdo con el análisis de FT-IR, se identificaron grupos carboxilo y amino debidos a la presencia de grupos estructurales de las betalainas (como la betanina e isobetanina), compuestos responsables de la funcionalización de la superficie y de brindar propiedades luminiscentes a los CQDs, haciendo que estos emitan en color azul al ser excitados con luz ultravioleta. El incremento de la temperatura de obtención trae consigo un mayor grado de funcionalización y consecuentemente mayor intensidad de emisión.

6. Referencias

- An, Q., Lin, Q., Huang, X., Zhou, R., Guo, X., Xu, W., Wang, S., Xu, D., & Chang, H. T. (2021). Electrochemical synthesis of carbon dots with a Stokes shift of 309 nm for sensing of Fe^{3+} and ascorbic acid. *Dyes and Pigments*, 185(PA), 108878. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108878>
- Baião, D. dos S., da Silva, D. V. T., & Paschoalin, V. M. F. (2020). Beetroot, a remarkable vegetable: Its nitrate and phytochemical contents can be adjusted in novel formulations to benefit health and support cardiovascular disease therapies. *Antioxidants*, 9(10), 1–36. <https://doi.org/10.3390/antiox9100960>
- Cao, Y., Wang, X., Bai, H., Jia, P., Zhao, Y., Liu, Y., Wang, L., Zhuang, Y., & Yue, T. (2022). Fluorescent detection of tetracycline in foods based on carbon dots derived from natural red beet pigment. *Lwt*, 157, 113100. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113100>
- Chhikara, N., Kushwaha, K., Sharma, P., Gat, Y., & Panghal, A. (2019). Bioactive compounds of beetroot and utilization in food

- processing industry: A critical review. *Food Chemistry*, 272, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.022>
- Clifford, T., Howatson, G., West, D. J., & Stevenson, E. J. (2015). The potential benefits of red beetroot supplementation in health and disease. *Nutrients*, 7(4), 2801–2822. <https://doi.org/10.3390/nu7042801>
- Cui, L., Ren, X., Wang, J., & Sun, M. (2020). Synthesis of homogeneous carbon quantum dots by ultrafast dual-beam pulsed laser ablation for bioimaging. *Materials Today Nano*, 12, 100091. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100091>
- El-Shabasy, R. M., Elsadek, M. F., Ahmed, B. M., Farahat, M. F., Mosleh, K. M., & Taher, M. M. (2021). Recent developments in carbon quantum dots: Properties, fabrication techniques, and bio-applications. *Processes*, 9(2), 1–24. <https://doi.org/10.3390/pr9020388>
- Feng, X., & Zhang, Y. (2019). A simple and green synthesis of carbon quantum dots from coke for white light-emitting devices. *RSC Advances*, 9(58), 33789–33793. <https://doi.org/10.1039/c9ra06946a>
- Jelinek, R. (2017). *Carbon Quantum Dots. Synthesis, Properties and Applications*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-43911-2>
- Kurian, M., & Paul, A. (2021). Recent trends in the use of green sources for carbon dot synthesis—A short review. *Carbon Trends*, 3, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100032>
- Li, X. (2017). *The Role of Functional Groups in Carbon Dots ' Emission and Sensing Applications* [Griffith University]. <https://doi.org/doi.org/10.25904/1912/411>
- Lim, S. Y., Shen, W., & Gao, Z. (2015). Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 362–381. <https://doi.org/10.1039/c4cs00269e>
- Luo, J., Sun, Z., Zhou, W., Mo, F., Wu, Z. chao, & Zhang, X. (2021). Hydrothermal synthesis of bright blue-emitting carbon dots for bioimaging and fluorescent determination of baicalein. *Optical Materials*, 113(December 2020), 110796. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110796>
- Ma, C., Yin, C., Fan, Y., Yang, X., & Zhou, X. (2019). Highly efficient synthesis of N-doped carbon dots with excellent stability through pyrolysis method. *Journal of Materials Science*, 54(13), 9372–9384. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03585-7>
- Mancha Flores, M. A., Rentería Monterrubio, A. L., Sánchez Vega, R., & Chávez Martínez, A. (2019). ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LAS BETALAÍNAS. *Interciencia*, 44(6), 318–325. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33960068002>
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., & Sajadi, S. M. (2019). Green Nanotechnology. In *An Introduction to Green Nanotechnology* (1st ed., Vol. 28, pp. 145–198). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00005-5>
- Neagu, C., & Barbu, V. (2014). Principal component analysis of the factors involved in the extraction of beetroot betalains. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 20(4), 311–318.
- Perumal, S., Atchudan, R., Edison, T. N. J. I., & Lee, Y. R. (2021). Sustainable synthesis of multifunctional carbon dots using biomass and their applications: A mini-review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105802. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105802>
- Wang, Y., & Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921–6939. <https://doi.org/10.1039/c4tc00988f>
- Zhao, D., Liu, X., Wei, C., Qu, Y., Xiao, X., & Cheng, H. (2019). One-step synthesis of red-emitting carbon dots: Via a solvothermal method and its application in the detection of methylene blue. *RSC Advances*, 9(51), 29533–29540. <https://doi.org/10.1039/c9ra05570c>